

- ¹⁵ Shevrin L. N., Ovsyannikov A. J. Semigroups and their subsemigroup lattices. Dordrecht-Boston-London, 1996.
- ¹⁶ Шеврин Л. Н. Полугруппы // Общая алгебра /Под ред. Л.А.Скорнякова. М., 1991. Т. 2. С.11–191.
- ¹⁷ Клиффорд А., Престон Г. Алгебраическая теория полугрупп. М., 1972. Т.1, 2.
- ¹⁸ Лаллеман Ж. Полугруппы и комбинаторные приложения. М., 1985.
- ¹⁹ Лидл Р., Пильц Г. Прикладная абстрактная алгебра. Екатеринбург, 1996.

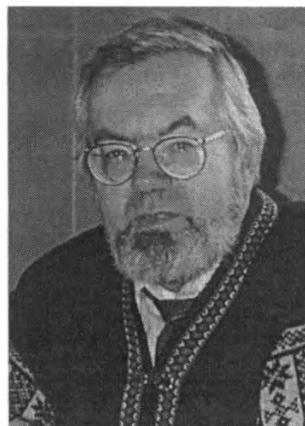
А. Н. Петров

НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ ТВЕРДЫЕ ОКСИДЫ — НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ СОВРЕМЕННОЙ ТЕХНИКИ*

Введение

Обычно об открытиях в химии сообщается в специальных периодических изданиях — научных и технических журналах. Немногие из этих сообщений попадают в ежедневные газеты, потому что массовый читатель не в состоянии оценить их значение и важность. Однако представить число таких открытий можно по новым приборам, материалам и продуктам. Зачастую появление материалов с новыми свойствами или новым сочетанием известных свойств обеспечивает прорыв в какой-либо отрасли техники. Широко известно, что благодаря появлению полупроводниковых, резисторных, магнитных и других подобных материалов произошла революция в радиотехнике. На смену громоздким ламповым пришли компактные приборы, смонтированные на микро- и интегральных схемах. Прогресс в области получения новых материалов, может быть, не столь эффектный, как в приведенном примере, происходит постоянно. Успехи современной техники (радиоэлектроники, оптики, энергетики, машиностроения и т. п.), требующей получения материалов с нужными и воспроизводимыми свойствами, связаны непосредственно со многими химическими проблемами. Одной из этих проблем является проблема нестехиометрических соединений.

В данной статье мне хотелось бы рассказать о небольшой части проблем получения нестехиометрических оксидов, с которыми сталкиваются ученые кафедры физической химии Уральского государственного университета и решение которых в одних случаях уже внесло определенный вклад, в других — может положительно повлиять на развитие некоторых отраслей техники.



* Статья написана при поддержке проекта CRDF №REC-005 Уральского образовательного центра «Перспективные материалы».

Что такое нестехиометрические соединения?

К основным законам химии принято относить стехиометрические законы — эквивалентов, постоянства состава вещества и кратных отношений. Они очень просты и знакомы всем из школьного курса химии.

Закон эквивалентов. *Массовые количества составляющих химическое соединение элементов пропорциональны их химическим эквивалентам.* Представления о химическом эквиваленте, или о пае, «соединительном» весе, и сам термин *стехиометрия* (от греческих слов *στοιχει* — первоначало, элемент и *μετροω* — измеряю) ввел И. Б. Рихтер (1793).

Закон постоянства состава. *Состав химических соединений остается постоянным независимо от способа его получения.* Практически именно с этого начинается изучение химии в школе. О постоянстве состава говорил уже М. В. Ломоносов в первой половине XVII века, но формулировка (1799) исторически первого закона химии (химии как науки) принадлежит великому ученому Ж. Л. Прусту, открывшему и отстаивавшему его.

Закон кратных отношений. *Массы элементов, образующие сложное химическое соединение, относятся между собой как небольшие кратные числа.* Если какие-то два элемента образуют несколько соединений друг с другом, то весовые количества одного из элементов, приходящиеся на одно и то же количество другого элемента, будут относиться между собой как простые целые числа 1:1 (NO, CO и т. п.), 1:2 (NO₂, CO₂ и т. п.), 2:1 (H₂O и т. п.). Открытию этого закона (1803) мы обязаны великому химику, основоположнику новой химической атомистики Дж. Дальтону.

Значение трех законов стехиометрии для химии трудно переоценить. Они недаром получили название основных законов химии. Впервые появилась возможность разграничения между элементами и их простейшими химическими соединениями, с одной стороны, и растворами и смесями — с другой. Хаос представлений о составе веществ сменился вполне четкими понятиями, соответствующими качественной определенности одних веществ, химических индивидов, и неопределенности других — смесей.

Сформулированные в начале XIX столетия законы стехиометрии более ста лет были незыблемой основой для химиков. В учебной и даже научной литературе по химии до сих пор продолжают развиваться традиционные взгляды на стехиометрические отношения как на основную закономерность, определяющую образование химических соединений. Но эти взгляды явно устарели. Основанные на ограниченном эксперименте, эти законы уже в самом начале вызвали серьезную критику со стороны выдающегося ученого К. Л. Бертолле, который, по существу, опровергал выводы о постоянстве состава и кратности элементов в сложном химическом соединении. Дискуссия между Прустом и Бертолле продолжалась несколько лет и закончилась поражением последнего. Как стало ясно сегодня, оно было кажущимся.

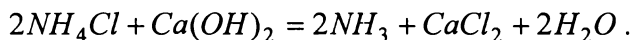
Триумф идей Пруста в споре с Бертолле о строго стехиометрическом составе химических соединений был обеспечен бурным развити-

ем органической химии в 1830–1930 годах. Однако применительно к твердым веществам знаменитый спор между Прустом и Бертолле был лишен всякого смысла. Законы стехиометрии действительны лишь для молекулярной формы вещества и для молекул, построенных из небольшого числа атомов. По мере накопления экспериментального опыта к 1920–1930 годам становится ясным, что большинство твердых веществ относятся к немолекулярным системам, склонным в определенных пределах менять стехиометрические отношения элементов.

Почему один и тот же твердый материал, полученный в разных лабораториях, может иметь разные свойства?

Логическим следствием законов стехиометрии в классическом варианте (Пруста и Дальтона) является тезис: свойства вещества не зависят от того, как, где и в каких условиях оно получено. Это оказывается справедливым только для молекулярных соединений. Например, аммиак NH_3 можно получить различными способами и в разных условиях:

- прямым синтезом из простых веществ: $\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 = NH_3$,
- разложением аммонийных солей: $NH_4Cl = NH_3 + HCl$,
- действием щелочами на аммонийные соли:



Состав молекулы аммиака постоянен (один атом азота и три атома водорода), следовательно, его свойства всегда неизменны. Газообразный аммиак как продукт, полученный в разных местах и разными способами, будет иметь одинаковые физико-химические свойства и будет отличаться только количеством примесей.

В противоположность этому любое кристаллическое вещество представляет собой систему (фазу), состоящую из огромного числа атомов (порядка $10^{21}/\text{см}^3$). Для таких немолекулярных кристаллических веществ понятие молекулы лишено смысла. Для них *формой существования химического соединения в твердом состоянии является фаза**, которая обладает новым качеством — непостоянством состава. Законы постоянства состава и простых кратных отношений для этих соединений неприменимы. Такие соединения называют *нестехиометрическими*.

Нестехиометрическое соединение можно определить как кристаллическое в равновесии со своим окружением; свойства кристаллической фазы могут изменяться с изменением состава, симметрия остается той же самой внутри всей области гомогенности фазы. Состав кристалла однозначно определяется составом повторяющейся элементарной ячейки. Химическая формула, отражающая формально состав таких фаз, может быть с иррациональными отношениями составляющих ее атомов, как в $TiO_{1,9}$, $TiO_{1,833}$, $NbO_{2,4906}$, $NbO_{2,4681}$.

* Фаза — гомогенная часть гетерогенной системы, отделенная от других реальной границей раздела.

Кристаллографически эти фазы вполне определены (индивидуальны), и их состав по элементам можно представлять и в виде целых чисел — соответственно $Ti_{10}O_{19}$, Ti_6O_{11} , $Nd_{53}O_{132}$, $Nd_{47}O_{116}$. Как правило, такие фазы являются структурно родственными и образуют так называемые гомологические ряды Ti_nO_{2n-1} , $Nb_{3n-2}O_{8n-4}$.

В нестехиометрических соединениях среднее число атомов, приходящееся на элементарную ячейку, не совпадает с числом позиций, соответствующих идеальному кристаллу, т. е. реальная кристаллическая решетка нестехиометрических фаз имеет дефекты. *Дефектами называют локальные (точечные), плоскостные или пространственные нарушения строгой периодичности кристаллической решетки.*

Реальная структура и, следовательно, истинный состав кристаллической фазы по составляющим элементам определяется термодинамическими условиями, которые создаются в процессе формирования и/или термообработки вещества. *Следовательно, одно из следствий стехиометрических оснований химии, а именно постоянство состава вещества и независимость его свойств от способов и условий получения, для нестехиометрических фаз не выполняется.* Особенно чувствительны к нестехиометрии магнитные, электрические, оптические, каталитические и другие так называемые структурно-чувствительные свойства. Поэтому при синтезе веществ и получении из них твердых материалов для современных отраслей техники (оптики, радиоэлектроники, энергетики и др.) особое внимание следует уделять проблемам нестехиометрии, концентрации и природы дефектов.

Нестехиометрические оксиды — новые материалы для квантовой электроники

Использование лазеров в самых разнообразных отраслях науки и техники общеизвестно. Но только специалисты знают, какое множество задач необходимо решить, прежде чем прибор будет удовлетворять необходимым эксплуатационным требованиям. Широкое распространение получили газовые лазеры, среди которых особое место занимают CO_2 -лазеры непрерывного действия. Для создания активной среды (как говорят, «накачки») в CO_2 -лазерах используют электрический тлеющий разряд.

Простейшая схема CO_2 -лазера представлена на рис. 1. Линейная молекула CO_2 , возбужденная разрядом, совершает колебательные движения. При переходе из одного колебательного состояния в другое излучается лазерный квант. В результате генерируется энергия излучения с частотой в глубокой инфракрасной области 10,6 мкм. Генерируемый лазером невидимый инфракрасный луч обладает уникальным свойством проникать сквозь туман, облака, песчаные бури. Это позволило создать принципиально новый тип приборов космической и авиационной связи, систем наведения и локации, приборов ночного видения и т. п. Кроме того, при взаимодействии такого луча с материалом возможно достижение фантастических температур порядка 4300–4500°C (температура плавления самого тугоплавкого металла — вольфрама — 3380°C).

Именно на основе мощных CO_2 -лазеров проточного типа воплощена в реальность фантастическая идея гиперболоида инженера Гарина — со-

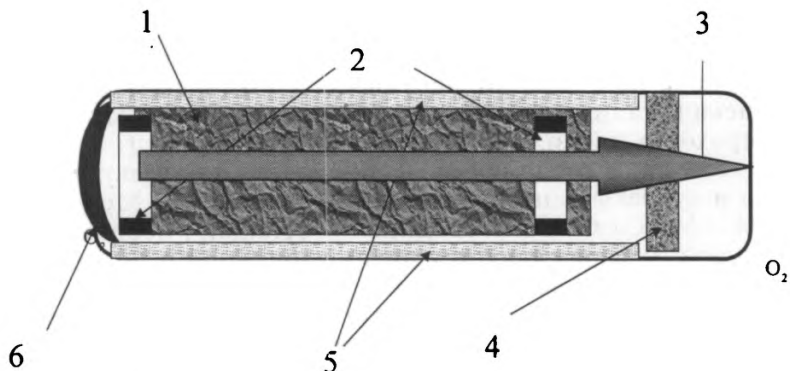
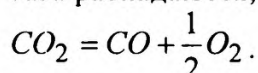


Рис.1. Схема CO_2 -лазера небольшой мощности с диффузным охлаждением:
1 — плазма; 2 — кольцевые электроды; 3 — инфракрасный луч; 4 — полупрозрачные
зеркала из ZnSe или AsGa ; 5 — охлаждение; 6 — отражатель

зданы промышленные установки для резки тугоплавких материалов. Однако по мере изучения физики разряда и совершенствования приборов выяснилось, что создание надежных и долговечных CO_2 -лазеров имеет, казалось бы, непреодолимые ограничения физического и химического характера. В жестких условиях электрического разряда рабочие молекулы углекислого газа распадаются, диссоциируя по реакции



Происходит деградация рабочей газовой среды, нарушается устойчивость разряда, падает мощность, и прибор перестает излучать. Наряду с этой кардинальной проблемой возникают проблемы стабильности тлеющего разряда, устойчивости материалов конструкций в плазме и т. п. Например, катод, традиционно выполненный из металлов (как правило, из никельсодержащих сплавов, иногда с добавками металлов платиновой группы), испаряясь, оседает на зеркалах, волноводе и препятствует выводу излучения.

С момента начала разработок CO_2 -лазеров (1964) физики и химики ищут пути преодоления этих и многих других материаловедческих проблем квантовой электроники. В частности, для предотвращения катастрофической деградации углекислого газа используют систему прокачки с постоянным обновлением среды, стали применять дополнительные системы регенерации, где в качестве катализаторов применяют металлы Pt-группы. Однако использование дополнительных систем усложняет конструкцию, делает ее громоздкой и ненадежной, а в случае отпаянных CO_2 -лазеров (которые из-за своей миниатюрности в зарубежной литературе получил название the hand-held laser) для космической и авиационной связи оказывается просто неприемлемым.

В 1983 году кафедра физической химии Уральского государственного университета была подключена к работе над государственной программой создания принципиально нового прибора для космической

связи — отпаянного волноводного CO_2 -лазера. Первоначально перед нами, химиками, была поставлена конкретная задача — разработать миниатюрный каталитический блок, который можно было бы разместить внутри *hand-held laser*, не нарушая его оптической системы.

Для поиска катализаторов были выбраны нестехиометрические оксиды 3d-переходных (Mn, Co, Ni, Cu) редкоземельных (La, Pr, Nd) металлов. В этом ряду соединений особое место занимают манганаты, кобальтаты и купраты лантана с общей формулой $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MO}_{3\pm y}$ (Me = Ca, Sr, Ba; M = Mn, Co, Cu). Эти соединения обладают перовскитоподобной структурой, которая является очень лабильной и по мере изменения состава, температуры и давления кислорода в газовой фазе может искажаться. Элементарная перовскитоподобная кристаллическая ячейка с возможными видами искажений представлена на рис. 2. Наличие в кислородных октаэдрах ионов кобальта и марганца, склонных к кооперативным взаимодействиям, к изменению степени окисления и различным магнитным спиновым состояниям, делают эти объекты уникальными по сочетанию магнитных, электрических и каталитических свойств.

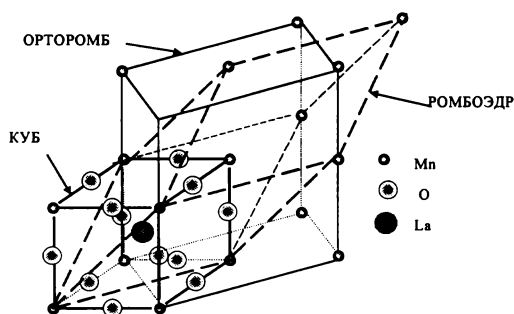


Рис. 2. Различные виды искажения перовскитоподобной структуры

Эти оксиды склонны к атомной нестехиометрии, которая существенно влияет на все структурно-чувствительные свойства. Например, частичная замена лантана на щелочноземельный металл приводит к появлению дефектов акцепторного типа Me'_{La} и электронных дырок в зоне проводимости. Изменение давления кислорода в окружающей атмосфере в процессе синтеза или термообработки материала вызывает нарушение кислородной стехиометрии (возникают или исчезают кислородные вакансии V'''_{O} , являющиеся донорами электронов). Эти особенности атомной и электронной структуры открывают, с одной стороны, огромные возможности для сознательного варьирования электромагнитных и каталитических свойств материалов на основе данных оксидов, но, с другой — создают дополнительные технологические проблемы, сказывающиеся на невоспроизводимости свойств и браке изделий из этих материалов.

Стехиометрию в катионных подрешетках удается задавать и контролировать (правда, не всегда с необходимой точностью) на стадиях твердофазного синтеза. Кислородная стехиометрия чаще всего определяется внешними термодинамическими параметрами (температурой T и давлением кислорода P_{O_2} в газе) процессов синтеза и последующей высокотемпературной термообработки материала. Именно эти взаимо-

связи T , P_0 и состава оксида зачастую неопределенны и не контролируются, что приводит к невоспроизводимости структурно-чувствительных свойств. Отсюда понятно, что проблема установления взаимосвязи реальной структуры вещества с его свойствами и является центральной в физико-химическом материаловедении.

Исследования, направленные на решение проблемы CO_2 -лазера, развивались в двух направлениях:

- создание контролируемой дефектной структуры кобальтатов, манганатов и купратов с целью максимального повышения каталитической активности этих оксидов;
- исследование процессов взаимодействия наиболее эффективных по каталитическим свойствам составов оксидов с плазмой газового разряда CO_2 -лазера.

В результате были синтезированы нестехиометрические сложнооксидные фазы с высокой каталитической активностью, не уступающей платине. Кроме того, в процессе изучения взаимодействия этих фаз был обнаружен совершенно неожиданный эффект, на котором следует остановиться подробнее.

С самого начала разработки мощных CO_2 -лазеров выяснилось, что разряду свойственна неизвестная доселе и губительная для лазера неустойчивость разряда. Это препятствует заполнению плазмой всего объема рабочего пространства при повышенных давлениях, что как раз и требуется для создания больших лазерных мощностей. Над решением проблемы неустойчивости разряда в физике бьются постоянно, однако описание физических путей ее решения выходит за рамки данной статьи.

Синтезированная нами в качестве катализатора оксидная керамика на основе кобальтатов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$, манганатов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+y}$ и купратов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$ лантана в жестких условиях плазмы оставалась устойчивой, не сублимировала и не портила оптическую систему. Кроме того, было обнаружено, что некоторые оксиды благоприятно влияют на устойчивость разряда. Более детальные исследования показали, что стабилизация плазмы заметно усиливается при увеличении содержания стронция в оксиде. Причем был обнаружен определенный порог по x , за которым вновь наблюдалась нестабильность тлеющего разряда. Такое поведение объясняется особенностью электронной структуры этих соединений. Внедрение стронция в подрешетку лантана приводит к возрастанию концентрации дырок; резко увеличивается электропроводность, вплоть до перехода у купритов в сверхпроводящее состояние. (Тремя годами позже именно на куприте лантана с барием и стронцием $(\text{La}_{2-x}\text{Ba}(\text{Sr})_x\text{CuO}_{4-y})$ швейцарскими учеными И. Берднорцем и К. Мюллером впервые было обнаружено явление высокотемпературной сверхпроводимости, за что им в 1988 году была присуждена Нобелевская премия по физике.)

Наличие металлической проводимости навело на мысль придать керамическому катализатору дополнительные функции, а именно функции катода с высокими эмиссионными свойствами. Конструкционные проблемы, связанные с заменой металлических электродов на керамические, были решены достаточно легко.

Хорошо помню апрельский день 1986 года. В лаборатории некогерентного взаимодействия вещества со светом Института общей физики АН СССР (ИОФ АН, Москва) на обычном лабораторном столе был собран отпаянный волноводный CO_2 -лазер с первым в мире керамическим катодом-катализатором из $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$, разработанным на кафедре физической химии Уральского университета. Именно на основе этого нестехиометрического оксида, оказавшегося лучшим по всему комплексу целевых свойств (каталитических, эмиссионных, керамических и др.), был изготовлен первый керамический катод. Испытания проводил научный сотрудник (ныне профессор) Николай Иванович Липатов. За день до этого на несколько минут уже включали лазер, но возникли какие-то проблемы с волноводом (это шлифованная изнутри трубка из оксида бериллия), и прибор пришлось выключить. Неполадка к следующему включению была устранена, но полной уверенности в успехе не было.

Здесь уместно отметить, что в то время рекордное время непрерывной работы волноводного CO_2 -лазера составляло не более часа, причем по мере деградации рабочей среды тлеющий разряд становился нестабильным, появлялось «мерцание», падали токовые и мощностные характеристики и в конечном итоге прибор выходил из строя. Как я уже отмечал, нашей основной целью было продлить ресурсные характеристики лазера.

Итак, включили прибор, и через несколько минут, когда стало понятно, что он работает, разрядные характеристики стабильные, хозяева-физики мне, как непосвященному химику, стали показывать обычные в таких случаях «удивительные» фокусы. В пространство (порядка 1,5–2,0 м) между лазером и мишенью, изготовленной из жаропрочной аллундовой (Al_2O_3) керамики, где проходит невидимый инфракрасный луч, вносится какой-либо предмет (бумага, сигарета, ручка и т.п.), на котором моментально появляется огненный разрез. Для новичка — зрелище впечатляющее.

Так в демонстрациях удивительных свойств невидимого луча прошли первые сорок минут испытаний. В этой, первой, фазе восторженным зрителем был только один новичок — химик, которого все хотели удивить. Но вот пошел второй час, все характеристики лазера оставались стабильными. И в настроении моих «фокусников» стали проглядывать легкие признаки удивления, некоторая озабоченность и недоверие к показаниям приборов; нестабильность, предшествующая коллапсу разряда, все не наступала. Уже прошло время обеда, но о нем никто и не вспомнил, вокруг лабораторного стола собрались все сотрудники, стали приходить зрители из соседних лабораторий. На пятом часу работы позвали руководителя программы директора института ИОФ АН академика Александра Михайловича Прохорова, который поздравил всех нас с успехом. А прибор продолжал работать без каких-либо признаков приближения нестабильности, которой мы так и не дождались в тот счастливый день. Проработав непрерывно восемь часов и семнадцать минут, прибор просто сломался: не выдержало и треснуло полупрозрачное зеркало из селенида цинка. Позднее были еще испытания, среди которых были как удачные, так и не очень, потребовалась доработка и физической, и химической составляющей лазера;

нам, химикам, пришлось внести некоторые коррективы в технологию изготовления и термообработки керамического катода, но восторг того, первого, испытания навсегда останется в моей памяти.

Благодаря внедрению многофункционального катода-катализатора удалось стабилизировать оптические и мощностные характеристики и на порядок увеличить временной ресурс работы волноводного CO_2 -лазера. В 1989 году за разработку принципиально новых керамических эмиссионных катодов для CO_2 волноводных лазеров автор настоящей статьи вместе с академиком лауреатом Нобелевской премии А. М. Прохоровым и профессорами Н. И. Липатовым и П. П. Пашиным (ИОФ АН СССР, Москва) получил звание лауреата премии Совета Министров СССР.

Литература

Коллонг Р. Нестехиометрия. М., 1974.

Рао Ч. Н. Р., Гопалакришнан Дж. Новые направления в химии твердого тела. Новосибирск, 1990.

О перспективе оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($\text{La}=\text{La}, \text{Nd}$) для катодов волноводных CO_2 -лазеров / Зыбин Д. Н., Липатов Н. И., Пашин П. П., Петров А. Н., Прохоров А. М., Юров В. Ю. // Письма в ЖТФ, 12, 10, 622–627 (1986).

Керамический катод-катализатор $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ для волноводных CO_2 -лазеров / Липатов Н. И., Пашин П. П., Петров А. Н., Прохоров А. М., Юров В. Ю. // Письма в ЖТФ. 13, 19, 1209–1213 (1987).

Райзер Ю. П. Мощные электроразрядные лазеры на углекислом газе // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 8. С. 99–104.

Свойства лантан-стронциевых кобальтитов как материалов газоразрядных приборов / Петров А. Н., Липатов Н. И., Зыбин Д. Н., Рабинович Л. Я., Конончук О. Ф. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 24, 2, 294–298 (1988).

Донор кислорода для отпаянных CO_2 волноводных лазеров / Гаврилова Л. Я., Липатов Н. И., Петров А. Н., Прохоров А. М. // Письма в ЖТФ. 14, 6, 557–561 (1988).